

Kurzkettige Enolester als Riechstoff-Prekursoren

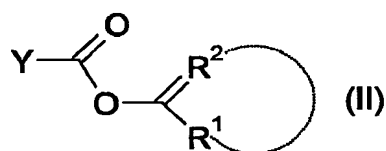
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter kurzkettiger Enolester als Prekursoren (precursor), zur gezielten Freisetzung organoleptisch aktiver Aldehyde oder Ketone. Bei den freigesetzten Aldehyden oder Ketonen handelt es sich im speziellen um Riechstoffe. Die Riechstoff-Prekursoren (Fragrance Precursor) sind erhältlich durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Carbonsäureanhydriden.

Die Erfindung betrifft zudem Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs sowie (a) Kosmetische, Wasch- und/oder Reinigungs-Formulierungen und (b) Parfümöle, die die erfindungsgemäßen Fragrance Precursor umfassen.

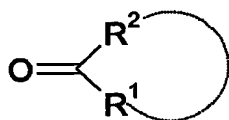
- 2 -

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Parfümierung von Konsumartikeln ist die, dass das Riechstoffe enthaltene Parfümöl direkt mit dem Produkt vermischt wird. Als Problem tritt hierbei auf, dass zahlreiche Substanzen und hierbei besonders auch Aldehyde und teilweise auch Ketone instabil unter den gegebenen Bedingungen sind, was zur teilweisen oder vollständigen Zersetzung dieser Moleküle im Laufe der Lagerung führt. Die Konsequenz hieraus ist, dass alle Substanzen, die dem oben beschriebenen Problem unterliegen, im Endprodukt sensorisch nur noch schwach oder gar nicht mehr wahrnehmbar sind. Dies kann in Einzelfällen zu einer inakzeptablen Veränderung des Gesamtgeruchseindrucks der Komposition führen.

Aus US 5,649,979 sind Enolester vom Typ (II) bekannt,



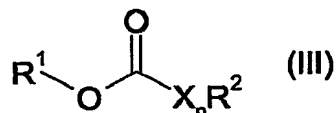
wobei Y einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₇ bis C₂₄ Rest darstellt, und einerseits R¹ = H und R² den Rest eines Riechstoffaldehydes R²CHO darstellt oder andererseits R¹ und R² Reste eines Riechstoffketons:



darstellen. Die beschriebenen Enolester setzen den Aldehyd oder das Keton langsam frei und werden für den Einsatz in Waschpulvern und Weichspülern beansprucht.

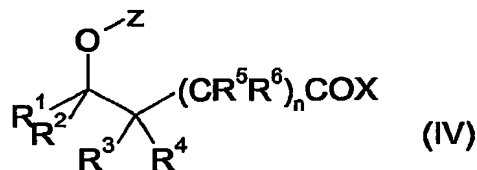
Die US 6,207,857 offenbart Enolester der Formel (III)

- 3 -



worin R^1 die Enolform eines näher definierten Aldehyds oder eines Ketons darstellt, X z.B. einen näher definierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, R^2 z.B. einen näher definierten carbocyclischen oder heterocyclischen Rest oder COOY darstellt, wobei Y ein H-Atom, ein Metall oder R^3 ist, wobei R^3 der Rest eines Alkohols oder Phenols ist oder die gleiche Definition wie R^1 hat, und wobei n 0 oder 1 ist. Die Verbindungen der Formel (III) sollen nahezu geruchslos sein und unter Aktivierungsbedingungen eine oder mehrere Verbindungen freisetzen, die organoleptische und/oder antimikrobielle Eigenschaften besitzen. Des Weiteren setzen die Fragrance Precursor der Formel (III) die aktiven Moleküle relativ langsam frei.

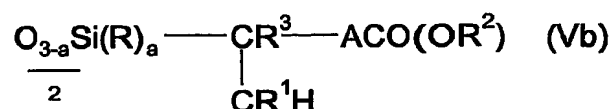
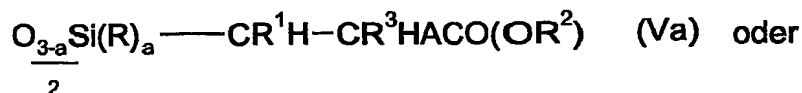
Weiterhin sind aus US 6,479,682 geschützte Hydroxyester der Formel (IV) bekannt



worin die Substituenten näher definierte Bedeutungen besitzen. Die Verbindungen der Formel (IV) zerfallen in 2 Stufen, zuerst wird die "Schutzgruppe" Z abgespalten und ein Hydroxyester gebildet, und in einem zweiten Schritt zyklisiert der Hydroxyester zu dem entsprechenden Lacton und spaltet dabei einen Alkohol, Aldehyd oder Keton ab. Die Verbindungen der Formel (IV) sollen nahezu geruchslos sein und auch hier erfolgt die Freisetzung der aktiven Moleküle langsam.

Die US 6,262,287 offenbart Siloxane der Formel (Va) und (Vb)

- 4 -

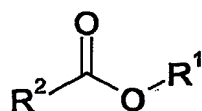


5 worin die Reste eine näher definierte Bedeutung haben. Die offenbarten Verbindungen der Formeln (Va) und (Vb) sind nahezu geruchslos und werden durch den Kontakt mit Haut oder durch Lipasen so gespalten, dass Riechstoffalkohole oder Aldehyde oder Ketone freigesetzt werden.

10 Der vorstehend gewürdigte Stand der Technik zeigt, dass bereits eine Reihe von Fragrance Precursoren bekannt sind, die mittels einer Esterfunktionalität die Enolform eines Aldehyds oder Ketons binden und nach Aktivierung den Aldehyd oder das Keton langsam, d.h. über einen Zeitraum von mehreren Stunden oder Tagen, freisetzen. Nachteiligerweise eignen sich die Fragrance Precursor, wie sie in der US 5,649,979, US 6,207,857, US 6,479,682 und US 6,262,287 offenbart sind, nicht für die nahezu spontane Freisetzung eines Aldehydes oder Ketons nach Aktivierung.

15 Es war deshalb die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Verwendung von Verbindungen als Fragrance Precursor anzugeben, die nach Einarbeitung in ein Produkt eine sehr viel höhere Lagerstabilität aufweisen, als die korrespondierenden (über ihre Enolform gebundenen) Aldehyde oder Ketone, und welche nach Aktivierung (Spaltung) die Aldehyde oder Ketone nahezu spontan freisetzen.

20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung einer Verbindung der Formel I



- 5 -

in der

R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

5 **R²** eine (a) verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist,

als Riechstoff-Prekursor (fragrance precursor).

R² kann hierbei insbesondere sein:

10 (a) Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl. Bevorzugt sind insoweit jedoch die Alkylreste Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Butyl und besonders bevorzugt die Alkylreste Methyl, Ethyl und iso-Butyl.

15 (b) Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl. Bevorzugt sind insoweit jedoch die Alkylreste Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl und besonders bevorzugt die Alkylreste Ethenyl, Methylethenyl und 1-Propenyl.

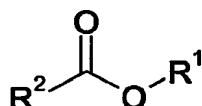
20 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) im Gegensatz zu den korrespondierenden Aldehyden oder Ketonen eine gute Lagerstabilität in (a) sauren, oxidativen Medien und (b) in alkalischen Medien mit einem Wassergehalt ≤ 10%. Die Lagerstabilität in sauren, oxidativen Medien ist insoweit überraschend, da in US 3923247 und Gerasimovich, T.B. et al. Natural'nykh Dushistykh Veshchestv, 1965, 38-42 beschrieben ist, dass Enolacetate in Gegenwart von 6N H₂SO₄ hydrolysiert werden.

25

- 6 -

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Verbindung der Formel I



5 in der

R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

10 R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist,

- Herstellen einer Formulierung, die die Verbindung der Formel I und ein Medium umfasst, so dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist,

15 - Behandeln der Formulierung, so dass die Verbindung der Formel I zerfällt und den Riechstoff freisetzt.

Den vorteilhaften Lagerstabilitäten entsprechend ist das Medium vorteilhafterweise (a) sauer und oxidativ oder es ist (b) alkalisch und besitzt einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums.

20 Die Behandlung der Formulierung umfasst dann vorzugsweise einen Schritt, in dem

- im Falle (a) der pH-Wert der Formulierung auf einen Wert $\geq 8,5$ angehoben wird

- 7 -

bzw.

- im Falle (b) der Wassergehalt der Formulierung auf > 10 Gew.-% angegeben wird.

5 Auf diese Weise wird dafür gesorgt, dass die Verbindung der Formel I spontan zerfällt und den Riechstoff freisetzt

Die Formulierung selbst ist vorzugsweise

im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel, Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Aknecreme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

10 bzw.

im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus: Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

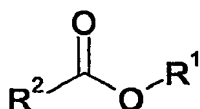
Dieser Aspekt wird weiter unten im Detail erläutert.

15 Für den Fall (a) erfolgt die Aktivierung und somit nahezu spontane Zersetzung der als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) und die damit einhergehende Freisetzung eines Aldehyds oder Ketons somit vorzugsweise durch die unmittelbare Anhebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich mit einem resultierenden pH-Wert ≥ 8.5 . Für den Fall (b) erfolgt
20 die Aktivierung vorzugsweise durch Zugabe von Wasser, und als Folge davon findet eine nahezu spontane Zersetzung der als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) statt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch kosmetische, Wasch- und/oder Reinigungs-Formulierungen, umfassend oder bestehend aus:

25 - einer Verbindung der Formel I

- 8 -



in der

R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

5 und

R² eine (a) verzweigten oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b)
verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist

sowie

10 - einem Medium bestehend aus weiteren bzw. den weiteren
Formulierungsbestandteilen,

wobei der Anteil der Verbindung der Formel I an der Formulierung geringer ist
als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung und wobei
das Medium so ausgewählt ist, dass die Verbindung der Formel I in der For-
mulierung stabil ist.

15 Hinsichtlich der Verbindung der Formel I und ihrer bevorzugten Ausgestaltung
gelten wieder die weiter oben gemachten Ausführungen.

Vorteilhafterweise – und aus den oben genannten Gründen - ist in einer erfin-
dungsgemäßen Formulierung das Medium entweder (a) sauer und oxidativ
oder es ist (b) alkalisch und besitzt einen Wassergehalt \leq 10 Gew.-%, bezo-
20 gen auf die Gesamtmasse des Mediums.

Die Formulierung ist dann vorzugsweise im Falle (a) aus der Gruppe ausge-
wählt, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel,

- 9 -

Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Aknecreme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

bzw.

5 im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

Vorteilhafterweise ist in einer erfindungsgemäßen Formulierung

(a) die Verbindung der Formel I in dem Medium dispergiert oder gelöst

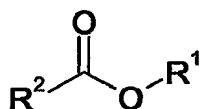
und/oder

10 (b) die Verbindung der Formel I als Bestandteil eines Parfümöls (siehe dazu unten) eingesetzt, das in dem Medium dispergiert oder gelöst ist,

Dabei ist im Falle (b) das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet oder es ist (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt oder (vi) gecoatet.

15 Die Erfindung betrifft auch ein Parfümöl selbst, wobei dieses umfasst:

- eine Verbindung der Formel I



in der

20 R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

- 10 -

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist

sowie

5 - einen oder mehrere Riechstoffe,

wobei der Anteil der Verbindungen der Formel I an dem Parfümöl mindestens 0,1 Gew-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Parfümöls.

Das erfindungsgemäße Parfümöl ist dabei gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet oder es ist
10 (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt oder (vi) gecoatet.

Weitere detaillierte Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Parfümölen, die insbesondere zur Herstellung erfindungsgemäßer Formulierungen, zur Durchführung erfindungsgemäßer Verfahren und bei der erfindungsgemäßen Ver-
15 wendung eingesetzt werden können, finden sich weiter unten. Es versteht sich, dass sämtliche im Rahmen des vorliegenden Textes gegebenen Erläuterungen zu den (bevorzugt) zu verwendenden Verbindungen der Formel I sämtliche Aspekte der Erfindung betreffen (Verwendung, Verfahren, Formulierung, Parfümöl etc.)

20 Nicht limitierende Beispiele an Aldehyden, die vorzugsweise nach Spaltung einer erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindung der Formel (I) freigesetzt werden, seien im folgenden genannt:

Phenylacetaldehyd, p-Methylphenylacetaldehyd, p-Isopropylphenylacetaldehyd, Methylnonyl acetaldehyd, phenylpropanal, 3-(4-t-Butylphenyl)-2-methylpropanal (Lilial), 3-(4-t-Butylphenyl)-propanal (Bourgeonal), 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropanal (Canthoxal), 3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal (Cymal), 3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropanal

(Helional), 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal (Floralozone), Phenylbutanal, 3-Methyl-5-phenylpentanal, Hexanal, trans-2-Hexenal, cis-Hex-3-enal, Heptanal, cis-4-Heptenal, 2-Ethyl-2-heptenal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal (Melon), 2,4-Heptadienal, Octanal, 2-Octenal, cis-5-Octenal, 3,7-Dimethyloctanal, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-3-al, 3,7-Dimethyl-6-octenal (Citronellal), 3,7-Dimethyl-7-hydroxyoctan-1-al (Hydroxy Citronellal), Nonanal, cis-6-Nonenal, 2,4-Nonadienal, 2,6-Nonadienal, Decanal, 2-Methyldecanal, 4-Decenal, 9-Decenal, 2,4-Decadienal, Undecanal, 2-Methylundecanal, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal (Adoxal), Undec-10-enylaldehyd, Undec-8-enanal, Dodecanal, Tridecanal, Tetradecanal, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, α -Amylzimtaldehyd, α -Hexylzimtaldehyd, Methoxyzimtaldehyd, Isocyclocitral, Citronellyloxyacetaldehyd, Cortexaldehyd, Cuminaldehyd, Cyclamenaldehyd, Florhydral, Heliotropin, Hydratropaaldehyd, Vanillin, Ethylvanillin, Benzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Lylal), 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), l-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd (Vernaldehyd) oder p-Methylphenoxyacetaldehyd (Xi aldehyd) ist.

Nicht limitierende Beispiele an Ketonen, die nach Spaltung einer erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindung der Formel (I) freigesetzt werden, seien im folgenden genannt:

α -Damascon, β -Damascon, δ -Damascon, β -Damascenon, Muscon, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon (Cashmeran), cis-Jasmon, Dihydrojasmon, α -Ionon, β -Ionon, Dihydro- β -ionon, γ -Methylionon, α -iso-Methylionon, 4-(3,4-methylenedioxyphenyl)butan-2-on, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, Methyl- β -naphthylketon, Methylcedrylketon, 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (Tonalid), l-Carvon, 5-Cyclohexadecen-1-on, Acetophenon, Decaton, p-Hydroxyphenylbutan-2-on, 2-[2-(4-Methyl-3-cyclohexenyl-1-yl)propyl]cyclopentan-2-on, 2-sec-Butylcyclohexanon, β -Dihydroionon, Allylionon, α -Iron, α -Ceton, α -Irison, Acetanisole, Geranylacetone, 1-(2-Methyl-5-isopropyl-2-cyclohexenyl)-1-propanon, Acetyldiisoamylen, Methylcyclocitron, 4-t-Pentylcyclohexanon, p-t-Butylcyclohexanon, o-t-

Butylcyclohexanon, Ethylamylketon, Ethylpentylketon, Menthon, Methyl-7,3-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-3-on, Fenchon.

Aus den angegebenen Aldehyden und Ketonen ergeben sich selbstverständlich – nach Überführung in ihre jeweilige Enolform – die Reste R¹ in der Formel I.

Die nahezu spontane Freisetzung eines Aldehyds oder Ketons nach Spaltung der erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) kann zur Behandlung (z.B. Beduftung) von einer Fülle an Substraten, wie z.B. Haare, menschliche Haut, Wäsche und harte Oberflächen, benutzt werden.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen sich die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) vorteilhaft kombinieren lassen, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 3rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 1997.

Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B. Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos - Absolve; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolve; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolve; Castoreum-absolve; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolve; Eichenmoos-Absolve; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjun-

- balsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl; 5 ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; 10 Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; 15 Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl; sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;
- 20 Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien;
- der aliphatischen Alkohole wie z. B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6- 25 Dimethylheptanol; 2-Methylheptanol, 2-Methyloctanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol; der aliphatischen Aldehyde und deren 1,4-Dioxacycloalken-2-one 30 wie z. B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-

Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim;
5 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril;
10 2,12-Tridecensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der aliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat;
15 Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenylisobutyrate; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylloxyacetat;
20 Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z.B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol;
25 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylaceton; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

5 der cyclischen Terpenalkohole wie z.B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenolate;

10 der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Menthon; Isomenthon; 8-Mercaptomenthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; Nootkaton; Dihydronootkaton; alpha-Sinensal; beta-Sinensal; Acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

15

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

20

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

25

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon;

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-

hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanooctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; Methylidihydrojasmonat; Methyl-
 5 jasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

der aromatischen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Styrol und Diphenylmethan;

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol;
 10 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-
 15 Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen mit aliphatischen Carbonsäuren wie z.B.; Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-
 20 Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat; der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal;
 25 aldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxane; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen oder araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amyl-
5 zimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylenedioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-
15 Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoessäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-
25 dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 5-Phenyl-3-methyl-2-pentensäurenitril; 5-Phenyl-3-methylpentansäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-

carbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether oder Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

Erfindungsgemäße Parfümöle, die einen oder mehrere erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat usw.

Des weiteren können erfindungsgemäße Parfümöle, die eine oder mehrere erfindungsgemäße als Fragrance Precursor zu verwendende Verbindungen der Formel (I) enthalten, an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anor-

ganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer und Cellulose-basierende Stoffe sein.

5 Erfindungsgemäße Parfümöle, die eine oder mehrere erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendende Verbindungen der Formel (I) enthalten, können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluss-Komplex oder als Extrusions-Produkt vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

10 Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöle durch sogenanntes „Coaten“ mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

15 Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethan-artigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können. Einschluss-komplexe können z.B. durch Eintragen
20 von Dispersionen von dem Parfümöl und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erfolgen.

25 In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge der erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) 0,01 bis 75 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ist eine Einsatzmenge von 0,5 bis 20 %, bezogen auf das gesamte Parfümöl.

Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von kosmetischen Pflege-Produkten verwendet werden. Hierbei insbesondere für Haarpflege- oder Waschprodukte, in denen die Stabilität von Aldehyden oder Ketonen gering ist und bei denen (a) durch die unmittelbare Anhebung des pH-Wertes von einem sauren pH-Wert in den alkalischen Bereich mit einem resultierenden pH-Wert ≥ 8.5 oder (b) durch Zugabe von Wasser, eine Aktivierung und somit eine nahezu spontane Freisetzung des Aldehyds oder Ketons bewirkt wird. Als Beispiele seien hier genannt: Körperpflegemittel wie z.B. feste und flüssige Seife, Bleichcremes, Aknecremes, Haarpflegeprodukte wie z.B. festigende Haarlotionen, permanente Haarfärbemittel, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Deo- und Antiperspirantsticks.

Bevorzugt können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von Haarpflegeprodukten und Körperpflegemitteln und hierbei insbesondere für die Herstellung von permanenten Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

Weiterhin können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von z.B. Haushaltprodukten, wie Fußbodenreinigern, Fensterglasreiniger, Bad- und Sanitärreiniger, festen und flüssigen WC-Reiniger, flüssigen Waschmittel, pulverförmigen Waschmittel, Wäschevorbehandlungsmittel wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentferner, Waschtabletten, Desinfektionsmittel, Oberflächendesinfektionsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugt können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzen-

trierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von flüssigen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I), können nach dem Fachmann wohlvertrauten Methoden hergestellt werden. Die Enolester der Formel (I) worin R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_3 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_3 Alkylengruppe bedeutet, werden nach der Vorschrift aus D.P. Simmons et al., Helv. Chim. Acta 71, 1000 (1988) hergestellt. Die Enolester der Formel (I) worin R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_4 Alkylengruppe bedeutet, werden nach der Vorschrift aus P. Duhamel et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1993, 2509 hergestellt.

Die folgenden, nicht limitierenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Herstellung von (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester

Man legt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd (13.82 g, 100.0 mmol), Natriumacetat (1.54 g, 18.5 mmol) und Triethylamin (21.27 g, 210.0 mmol) in Essigsäureanhydrid (150 ml) vor und erhitzt für 6 Stunden auf 120°C. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) lässt man abkühlen, gießt die Reaktionslösung in Eiswasser (100 ml) und extrahiert die wässrige Phase mit Ether (150 ml) und Cyclohexan (150 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden je 1x mit 2M NaOH (100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Nach fraktionierter Destillation (60.0-61.6 °C, 0.25 mbar) erhält man 17.5 g (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester als farbloses Öl.

E/Z-Isomerenverhältnis = 1:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.10 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.64-1.67 (m, 3H), 1.97-2.05 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.43 (ddd, J = 0.6, 7.2, 13.2 Hz, 1H), 2.49 (ddd, J = 0.9, 5.7, 13.2 Hz, 1H), 3.18-3.28 (m, 1H), 5.26-5.31 (m, 1H), 7.00 (q, 1.1 Hz, 1H).

5 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.7, 20.8, 21.4, 23.3, 30.9, 33.4, 125.5, 126.7, 128.0, 133.3, 168.4.

Beispiel 2:

Herstellung von (E/Z)-Isobuttersäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enylden)methylester

10 Die Herstellung von (E/Z)-2-Methylpropionsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enylden)methylester erfolgt analog Beispiel 1, wobei Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

E/Z-Isomerenverhältnis = 1:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

15 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.07 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.22 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.64-1.67 (m, 3H), 1.98-2.05 (m, 2H), 2.36 (ddd, J = 0.7, 7.3, 13.4 Hz, 1H), 2.48 (ddd, J = 0.9, 6.1, 13.4 Hz, 1H), 2.62 (sep, J = 7.0 Hz, 1H), 3.20-3.26 (m, 1H), 5.26-5.31 (m, 1H), 7.00 (q, 1.1 Hz, 1H).

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.8 (2C), 20.7, 23.5, 23.8, 29.9, 31.3, 34.0, 125.5, 126.6, 127.5, 133.3, 174.1.

Beispiel 3:

Herstellung von (E/Z)-Pivalinsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enylden)methylester

Man legt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester (26.27 g, 145 mmol) in THF (200 ml) vor, kühlt auf -70°C ab, und gibt Kalium-tert-butanolat (24.75 g, 220 mmol), gelöst in THF (100 ml), hinzu. Jetzt lässt man 60 Minuten bei -70°C nachrühren, bevor man Pivalinsäurechlorid (26.57 g, 220 mmol), gelöst in THF (60 ml), zugibt und anschließend noch weitere 120 Minuten nachrühren lässt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionslösung auf ges. NaHCO_3 -Lösung (250 ml), trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase noch 2x mit Ether (250 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flashchromatographie (Cyclohexan/EtOAc = 60:1, $R_f = 0.23$) gereinigt, und man erhält 24.50 g eines farblosen Öls.

E/Z-Isomerenverhältnis = 2:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.08 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.66-1.68 (m, 3H), 1.97-2.05 (m, 2H), 2.38 (ddd, $J = 0.6, 7.2, 13.2$ Hz, 1H), 2.49 (ddd, $J = 0.9, 5.7, 13.2$ Hz, 1H), 3.19-3.28 (m, 1H), 5.27-5.31 (m, 1H), 6.90 (q, 2.2 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.3, 23.5, 23.8, 27.1 (3C), 30.0, 31.2, 38.8, 125.5, 126.5, 127.7, 133.4, 175.5.

Beispiel 4:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Decanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch P.Z. Be-
5 doukian, J. Am. Chem. Soc. 79, 889-892, (1957).

Beispiel 5:**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Decanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Es-
10 sigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 6:**Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäuredec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.
15

Beispiel 7:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-Methyl-5-phenylpentanal an-
20 statt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 8:**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-Methyl-5-phenylpentanal an-
5 statt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid
anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 9:**Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-
10 phenylpent-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-
enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 10:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester**

15 Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-
methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt
wurde. Siehe auch JP 5514137 A1.

Beispiel 11:**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-
20 methylprop-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-
methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobut-
tersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 12:**Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester**

5 Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 13:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester**

10 Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 14:

15 **Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 15:

20 **Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 16:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-dodec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Dodecanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch P.Z. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc. 79, 889-892, (1957).

Beispiel 17:**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-dodec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Dodecanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 18:**Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-dodec-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-dodec-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 19:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6-Dimethylhept-5-enal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch JP 55015433 B4.

Beispiel 20:**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6-Dimethylhept-5-enal anstatt
5 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt
Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 21:**Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-2,6-
10 dimethylhepta-1,5-dienylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-
3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 22:**Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Essigsäure-hexa-1,3-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (3E)-Hex-3-enal anstatt 2,4-
15 Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch B.M.
Trost et al. J. Am. Chem. Soc. 100, 3930-3931, (1978).

Beispiel 23:**Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Isobuttersäure-hexa-1,3-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (3E)-Hex-3-enal anstatt 2,4-
20 Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Es-
sigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 24:**Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Pivalinsäure-hexa-1,3-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z,3E/Z)-Essigsäure-hexa-
5 1,3-dienylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-eny-
liden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 25:**Herstellung von (1E/Z,5Z)-Essigsäure-octa-1,5-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (5Z)-Oct-5-enal anstatt 2,4-
10 Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 26:**Herstellung von (1E/Z,6Z)-Essigsäure-nona-1,6-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (6Z)-Non-6-enal anstatt 2,4-
Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

15 **Beispiel 27:**

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-isopropylphenyl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt
20 wurde. Siehe auch US 3023247.

Beispiel 28:**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-2,6,10-trimethylundeca-1,9-dienylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6,10-Trimethylundec-9-enal
5 anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) wurden in zahlreiche Verbraucherprodukte eingearbeitet und deren anwendungstechnische Eigenschaften mit verschiedenen Methoden untersucht. Bei der Herstellung der Formulierungen für die Verbraucher-
10 produkte wurden molare Äquivalente der Aldehyde oder Ketone einerseits in Form der Enolester bzw. andererseits in Form der freien Aldehyde oder Ketone eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Methode 1: Lagerstabilität

Die Lagerstabilität eines Riechstoffes bzw. eines Fragrance Precursors wird
15 durch die prozentuale Menge des nach Lagerung noch vorhandenen Stoffes definiert.

$$\frac{\text{Menge nach der Lagerung}}{\text{Menge vor der Lagerung}} * 100\% = \text{Lagerstabilität [\%]}$$

Zur Bestimmung und zum Vergleich der Lagerstabilität werden sowohl der Fragrance Precursor und die korrespondierenden Aldehyde oder Ketone in
20 separate Muster der gleichen Formulierung eines Verbraucherproduktes wie z.B. Haarfärbemittel oder Seife eingearbeitet. Anschließend werden die separaten Muster in Portionen geteilt. Die eine Portion der Muster wird unverzüglich einer geeigneten Extraktion und einer analytischen Messung unterzogen, um die Menge an Fragrance Precursor bzw. Aldehyd oder Keton vor der La-
25 gerung zu bestimmen. Bei der analytischen Untersuchung durch z.B.

Gaschromatographie wird zur Quantifizierung ein geeigneter Standard verwendet. Die zweite Portion wird einer Lagerung bei erhöhter Temperatur für eine definierte Zeit unterzogen und anschließend mit den gleichen Methoden extrahiert und quantifiziert.

5 **Beispiel 29: Permanentes Haarfärbemittel**

(a) Stabilität in der Entwicklermasse:

Die Formulierung der Entwicklermasse enthält typischerweise Wasser, Wasserstoffperoxid, Säuren wie z.B. Phosphorsäure, Citronensäure usw., Verdicker, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Komplexbildner, Silikone, Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe.

10

Zu Chargen der Entwicklerformulierung werden die Fragrance Precursoren (siehe Tabelle 1) in einer Dosierung von 1% gegeben, und für einen Monat bei 40°C gelagert.

Tabelle 1: Lagerstabilität von Fragrance Precursoren in Entwicklermasse

Fragrance Precursor	Stabilität [%] 0 Tage	Stabilität [%] 13 Tage	Stabilität [%] 28 Tage
(1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester	100	100	98
(1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	97
(E/Z)-Isobuttersäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester	100	100	100
(1E/Z)-Isobuttersäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Isobuttersäure-dodec-1-enylester	100	100	100
(E/Z)-Pivalinsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester	100	100	100
(1E/Z)-Pivalinsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Pivalinsäure-dodec-1-enylester	100	100	100

Die Fragrance Precursor sind über den einmonatigen Zeitraum farblich, geruchlich und analytisch stabil.

(b) Freisetzungsrte während der Haarfärbung:

Zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit wurden verschiedene Fragrance Precursor (siehe Tabelle 2) in einer Konzentration von jeweils 0,3% zu der Entwicklermasse gegeben. Anschließend fügt man zu der Entwicklermasse im Verhältnis 1:1 die ammoniakalische Färbemasse, welche sich aus 2 bis 16 % Ammoniak und/oder Ersatzstoffen wie z.B. Alkanolamine, insbesondere Monoethanolamin, Wasser, Verdicker, Emulgator, Konsistenzbildner, Reaktivfarbstoffe, Lösungsmittel, Komplexbildner, Stabilisatoren und Konservierungsmittel zusammensetzt, hinzu. Jetzt werden in definierten zeitlichen Abständen Proben aus der Haarfärbemasse entnommen, die Proben werden sofort neutralisiert, mit Lösungsmittel extrahiert und der Gehalt an Fragrance Precursor und freigesetztem Aldehyd oder Keton mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines internen und externen Standards bestimmt.

Tabelle 2: Analytisch bestimmte Aldehydfreisetzung während der Haarfärbung

Aldehyde	Maximale Aldehydkonzentration in [%] nach				
	1 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.	30 Min.
2,4-Di-methylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd freigesetzt aus Beispiel 1	65	100	100	75	70
3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal freigesetzt aus Beispiel 10	29	91	100	83	80
3-Methyl-5-phenylpentanal freigesetzt aus Beispiel 7	90	100	87	87	84
Decanal freigesetzt aus Beispiel 4	13	92	100	92	84
3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal freigesetzt aus Beispiel 13	29	100	91	85	82

Die Fragrance Precursor in der Formulierung für Haarfärbung zeigten nach Vereinigung der Entwicklermasse mit der ammoniakalischen Haarfärbelösung eine nahezu spontane Hydrolyse zu den korrespondierenden Aldehyden. Bereits nach 5 Minuten waren aus allen Fragrance Precursoren nahezu 100% der maximalen Aldehydkonzentration entstanden.

(c) Geruchliche Beurteilung:

Die geruchliche Stärke der einzelnen freigesetzten Aldehyde wurde sensorisch von der Haarsträhne bestimmt. Die Skala der sensorischen Intensität reicht von 1,0 = geruchslos bis zu 9,0 = sehr stark. Die Entwickler wurden analog dem unter (b) beschriebenen Experiment hergestellt, nach Zusammenführung der einzelnen Entwickler mit der ammoniakalischen Färbemasse wurde die resultierende Haarfärbemasse auf die Haarsträhnen aufgetragen und von einem Panel (5 Personen) die geruchliche Intensität der freigesetzten Aldehyde nach bestimmten Zeitintervallen bestimmt.

Tabelle 3: Sensorisch bestimmte Aldehydintensität während der Haarfärbung

Aldehyde	Aldehydintensität nach						
	2 Min.	4 Min.	6 Min.	8 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.
2,6-Dimethylhept-5-enal freigesetzt aus Beispiel 19	5.5	5.7	5.7	5.5	5.3	5.3	5.0
Dodecanal freigesetzt aus Beispiel 16	5.2	5.0	4.8	4.5	3.9	3.3	3.0
Decanal freigesetzt aus Beispiel 4	5.7	6.0	6.2	6.0	5.0	4.6	4.3
(6Z)-Non-6-enal freigesetzt aus Beispiel 26	5.2	4.7	4.0	3.8	3.7	3.9	3.3
(5Z)-Oct-5-enal freigesetzt aus Beispiel 25	7.0	7.2	6.8	6.8	6.7	5.9	4.8

- 5 Die Fragrance Precursor in der Formulierung für Haarfärbung zeigten nach Vereinigung der Entwicklermasse mit der ammoniakalischen Haarfärbelösung eine nahezu spontane Hydrolyse zu den korrespondierenden Aldehyden. Bereits nach 4 Minuten haben die freigesetzten Aldehyde ihre maximale Intensität erreicht.
- 10 Hieraus ergibt sich überraschenderweise ein erheblicher Vorteil in der Verwendung der erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) zur gezielten Freisetzung von Aldehyden oder Ketonen in Parfümölen für alkalische Haarfärbemittel.

Beispiel 30: Seife

- 15 Die folgende Seifenformulierung kann nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden. Die Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent. Die erhaltenen Seifen A und B wurden sowohl direkt als auch nach Lagerung für vier Wochen zum Waschen verwendet bzw. analytisch untersucht.

Tabelle 4: Seifenformulierung

Inhaltsstoffe		A	B
Seifenbase	Sodium Tallowate	60,0	60,0
Seifenbase	Sodium Cocoate	27,0	27,0
	Glycerine	2,0	2,0
	Sodium Chloride	0,5	0,5
Stabilisator	Tetrapotassium Etidronate	0,3	0,3
Stabilisator	Tocopherol	0,1	0,1
Färbemittel	Titanium Dioxide	0,1	0,1
	Water	7,0	7,0
	Diethylphthalat (DEP)	2,4	2,4
Beispiel 5	(1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester	0,60	
	n-Decanal		0,60

(a) Geruchliche und farbliche Beurteilung:

Die Seifenformulierungen A und B wurden für ca. drei Monate bei Raumtemperatur gelagert.

5

Die erfindungsgemäße Seife A welche den Fragrance Precursor (1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester beinhaltet, zeigte farblich nicht oder nur geringfügige Veränderung, während die (Vergleichs-)Seife B eine gelbliche bzw. graue Verfärbung hatte. Durch die Verwendung des Fragrance Precursors wird somit eine hohe Farbstabilität erzielt.

10

Nach der Lagerung wurden jeweils 1g der Seifen in 100g handwarmen Wasser aufgelöst bzw. die Seifenstücke zum Waschen von Haut verwendet.

5 In allen Fällen war der Dufteindruck über der wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Seife A, welche den Fragrance Precursor beinhaltet, deutlich stärker als der Dufteindruck der Seife B, welche den freien Aldehyd beinhaltet.

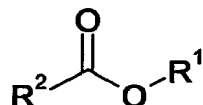
Der Dufteindruck von der gewaschenen Haut, welche mit der Seife A gewaschen wurde, war ebenfalls höher als der Dufteindruck nach Waschen mit der Seife B.

(b) Lagerstabilität:

10 Die Seifenformulierungen A und B wurden für ca. einen Monat bei Raumtemperatur in der Dunkelheit gelagert. Das Depotpräparat in der erfindungsgemäßen Seife A zeigte eine deutlich höhere Lagerstabilität als der korrespondierende Aldehyd in (Vergleichs-)Seife B.

Ansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der

- 5 R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
 (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

R² eine (a) verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist,

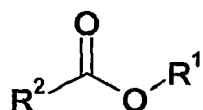
- 10 als Riechstoff-Prekursor.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Butenyl und 3-Butenyl.

- 15 3. Verwendung nach Anspruch 2, wobei R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Butyl, Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl und 1-Methyl-1-propenyl.

4. Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Verbindung der Formel I



in der

R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

5 und

R² eine (a) verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist,

10 - Herstellen einer Formulierung, die die Verbindung der Formel I und ein Medium umfasst, so dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist,

- Behandeln der Formulierung, so dass die Verbindung der Formel I zerfällt und den Riechstoff freisetzt.

15 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Medium (a) sauer und oxidativ ist oder (b) alkalisch ist und einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums, besitzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Behandlung der Formulierung umfasst, dass

- im Falle (a) der pH-Wert der Formulierung auf einen Wert $\geq 8,5$ angehoben wird

20 bzw.

- im Falle (b) der Wassergehalt der Formulierung auf > 10 Gew.-% angehoben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Formulierung

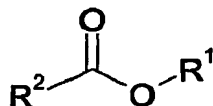
im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel, Dauervellenfixierung, Bleichcreme, Akne-creme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

5 bzw.

im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

10 8. Kosmetische, Wasch- und/oder Reinigungs-Formulierung, umfassend oder bestehend aus:

- einer Verbindung der Formel I



in der

15 R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

und

R² eine (a) verzweigten oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist

sowie

20 - einem Medium bestehend aus weiteren bzw. den weiteren Formulierungsbestandteilen,

wobei der Anteil der Verbindung der Formel I an der Formulierung geringer ist als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, und wobei das Medium so ausgewählt ist, dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist.

- 5 9. Formulierung nach Anspruch 8, wobei das Medium (a) sauer und oxidativ ist oder (b) alkalisch ist und einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums, besitzt.

10. Formulierung nach Anspruch 9, wobei die Formulierung

- 10 im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel, Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Akne-creme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

bzw.

- 15 im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

11. Formulierung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei

(a) die Verbindung der Formel I in dem Medium dispergiert oder gelöst ist

und/oder

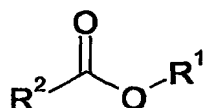
- 20 (b) die Verbindung der Formel I als Bestandteil eines Parfümöls eingesetzt ist, das in dem Medium dispergiert oder gelöst ist,

wobei im Falle (b) das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet ist oder (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt ist oder (vi) gecoatet ist.

- 43 -

12. Parfümöl, umfassend

- eine Verbindung der Formel I



in der

- 5 R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
 (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

und

R² eine (a) verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist

10 sowie

- einen oder mehrere Riechstoffe,

wobei der Anteil der Verbindungen der Formel I an dem Parfümöl mindestens 0,1 Gew-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Parfümöls,

- 15 und wobei das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert,
 (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet ist oder (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt ist oder (vi) gecoatet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/46 C11D3/50 C11B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C11D C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 530 465 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 1 November 1978 (1978-11-01) page 2, line 55 - page 3, line 9 page 4, line 31 - line 44 example I claims 1-5	1-7
X	DE 11 09 678 B (HOFFMANN LA ROCHE) 29 June 1961 (1961-06-29) column 1, line 36 - column 3, line 3 claims 1-3; examples	1-6
X	WO 95/04809 A (FIRMENICH & CIE ; PAGET WALTER (CH); REICHLIN DANIEL (CH); VIAL CHRIST) 16 February 1995 (1995-02-16) page 3, line 22 - line 33 examples 3,16 claims 1,7,16	1-6,8,9, 11,12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 January 2005

Date of mailing of the International search report

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pregetter, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052520

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 685 444 A (FIRMENICH & CIE) 6 December 1995 (1995-12-06) schema I examples 1,2,10,11,13,14 claims 6,7	1-4
X	CH 629 655 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 14 May 1982 (1982-05-14) claim 1 page 2, column 2, line 1 - line 40 page 3, column 2, line 42 - page 4, column 1, line 4 examples 12,13,15-20	1-3,8-12
X	EP 0 035 183 A (HENKEL KGAA) 9 September 1981 (1981-09-09) page 1, line 4 - page 2, line 6 page 3, line 24 - page 4, line 24 claims; examples	8-12
X	US 4 933 321 A (SPRECKER MARK A ET AL) 12 June 1990 (1990-06-12) examples II,IV,V,VI-XIV claims	8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1530465	A	01-11-1978	US 3940499 A	24-02-1976
			US 3956393 A	11-05-1976
			US 4014351 A	29-03-1977
			US 3959508 A	25-05-1976
			US 4026824 A	31-05-1977
			US 4028279 A	07-06-1977
			AU 8474075 A	25-11-1976
			CA 1062904 A1	25-09-1979
			CH 621928 A5	13-03-1981
			DE 2540624 A1	08-04-1976
			FR 2330333 A1	03-06-1977
			JP 1080699 C	25-01-1982
			JP 53084944 A	26-07-1978
			JP 56025215 B	11-06-1981
			JP 937136 C	26-12-1978
			JP 51125777 A	02-11-1976
			JP 53018590 B	15-06-1978
			NL 7510914 A ,B,	23-03-1976
			SU 988175 A3	07-01-1983
			US 4000090 A	28-12-1976
			GB 1530991 A	01-11-1978
			GB 1530466 A	01-11-1978
			JP 1166017 C	08-09-1983
			JP 56059731 A	23-05-1981
			JP 57061337 B	23-12-1982
			SU 667125 A3	05-06-1979
			US 3980708 A	14-09-1976
			CH 629655 A5	14-05-1982
			US 4055506 A	25-10-1977
			US 4036774 A	19-07-1977
DE 1109678	B	29-06-1961	NONE	
WO 9504809	A	16-02-1995	US 5726345 A	10-03-1998
			AU 684804 B2	08-01-1998
			AU 7194094 A	28-02-1995
			BR 9405545 A	25-05-1999
			CN 1113388 A ,B	13-12-1995
			DE 69428978 D1	13-12-2001
			DE 69428978 T2	18-07-2002
			EP 0668904 A1	30-08-1995
			WO 9504809 A1	16-02-1995
			JP 8502522 T	19-03-1996
			JP 3112089 B2	27-11-2000
			US 5649979 A	22-07-1997
EP 0685444	A	06-12-1995	DE 69516036 D1	11-05-2000
			DE 69516036 T2	21-12-2000
			EP 0685444 A1	06-12-1995
			ES 2144067 T3	01-06-2000
			JP 7330653 A	19-12-1995
			US 5552379 A	03-09-1996
CH 629655	A	14-05-1982	US 6103688 A	15-08-2000
			US 4014351 A	29-03-1977
			US 3959508 A	25-05-1976
			US 4026824 A	31-05-1977
			US 4028279 A	07-06-1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 629655	A		AU 8474075 A	25-11-1976
			CA 1062904 A1	25-09-1979
			CH 629655 A5	14-05-1982
			CH 621928 A5	13-03-1981
			DE 2540624 A1	08-04-1976
			FR 2330333 A1	03-06-1977
			GB 1530465 A	01-11-1978
			JP 1080699 C	25-01-1982
			JP 53084944 A	26-07-1978
			JP 56025215 B	11-06-1981
			JP 937136 C	26-12-1978
			JP 51125777 A	02-11-1976
			JP 53018590 B	15-06-1978
			NL 7510914 A ,B,	23-03-1976
			US 4055506 A	25-10-1977
			US 4036774 A	19-07-1977
EP 0035183	A	09-09-1981	DE 3007232 A1	10-09-1981
			BR 8101174 A	01-09-1981
			CA 1157036 A1	15-11-1983
			EP 0035183 A2	09-09-1981
			JP 56133211 A	19-10-1981
US 4933321	A	12-06-1990	US 4924026 A	08-05-1990
			US 4933488 A	12-06-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052520

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/46 C11D3/50 C11B9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C11D C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 530 465 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 1. November 1978 (1978-11-01) Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 9 Seite 4, Zeile 31 - Zeile 44 Beispiel I Ansprüche 1-5	1-7
X	DE 11 09 678 B (HOFFMANN LA ROCHE) 29. Juni 1961 (1961-06-29) Spalte 1, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 3 Ansprüche 1-3; Beispiele	1-6
X	WO 95/04809 A (FIRMENICH & CIE ; PAGET WALTER (CH); REICHLIN DANIEL (CH); VIAL CHRIST) 16. Februar 1995 (1995-02-16) Seite 3, Zeile 22 - Zeile 33 Beispiele 3,16 Ansprüche 1,7,16	1-6,8,9, 11,12
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052520

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 685 444 A (FIRMENICH & CIE) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) schema I Beispiele 1,2,10,11,13,14 Ansprüche 6,7	1-4
X	CH 629 655 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 14. Mai 1982 (1982-05-14) Anspruch 1 Seite 2, Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 40 Seite 3, Spalte 2, Zeile 42 - Seite 4, Spalte 1, Zeile 4 Beispiele 12,13,15-20	1-3,8-12
X	EP 0 035 183 A (HENKEL KGAA) 9. September 1981 (1981-09-09) Seite 1, Zeile 4 - Seite 2, Zeile 6 Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 24 Ansprüche; Beispiele	8-12
X	US 4 933 321 A (SPRECKER MARK A ET AL) 12. Juni 1990 (1990-06-12) Beispiele II,IV,V,VI-XIV Ansprüche	8-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1530465	A	01-11-1978	US 3940499 A 24-02-1976
			US 3956393 A 11-05-1976
			US 4014351 A 29-03-1977
			US 3959508 A 25-05-1976
			US 4026824 A 31-05-1977
			US 4028279 A 07-06-1977
			AU 8474075 A 25-11-1976
			CA 1062904 A1 25-09-1979
			CH 621928 A5 13-03-1981
			DE 2540624 A1 08-04-1976
			FR 2330333 A1 03-06-1977
			JP 1080699 C 25-01-1982
			JP 53084944 A 26-07-1978
			JP 56025215 B 11-06-1981
			JP 937136 C 26-12-1978
			JP 51125777 A 02-11-1976
			JP 53018590 B 15-06-1978
			NL 7510914 A ,B, 23-03-1976
			SU 988175 A3 07-01-1983
			US 4000090 A 28-12-1976
			GB 1530991 A 01-11-1978
			GB 1530466 A 01-11-1978
			JP 1166017 C 08-09-1983
			JP 56059731 A 23-05-1981
			JP 57061337 B 23-12-1982
			SU 667125 A3 05-06-1979
			US 3980708 A 14-09-1976
			CH 629655 A5 14-05-1982
			US 4055506 A 25-10-1977
			US 4036774 A 19-07-1977
DE 1109678	B	29-06-1961	KEINE
WO 9504809	A	16-02-1995	US 5726345 A 10-03-1998
			AU 684804 B2 08-01-1998
			AU 7194094 A 28-02-1995
			BR 9405545 A 25-05-1999
			CN 1113388 A ,B 13-12-1995
			DE 69428978 D1 13-12-2001
			DE 69428978 T2 18-07-2002
			EP 0668904 A1 30-08-1995
			WO 9504809 A1 16-02-1995
			JP 8502522 T 19-03-1996
			JP 3112089 B2 27-11-2000
			US 5649979 A 22-07-1997
EP 0685444	A	06-12-1995	DE 69516036 D1 11-05-2000
			DE 69516036 T2 21-12-2000
			EP 0685444 A1 06-12-1995
			ES 2144067 T3 01-06-2000
			JP 7330653 A 19-12-1995
			US 5552379 A 03-09-1996
CH 629655	A	14-05-1982	US 6103688 A 15-08-2000
			US 4014351 A 29-03-1977
			US 3959508 A 25-05-1976
			US 4026824 A 31-05-1977
			US 4028279 A 07-06-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 629655 A		AU 8474075 A	25-11-1976
		CA 1062904 A1	25-09-1979
		CH 629655 A5	14-05-1982
		CH 621928 A5	13-03-1981
		DE 2540624 A1	08-04-1976
		FR 2330333 A1	03-06-1977
		GB 1530465 A	01-11-1978
		JP 1080699 C	25-01-1982
		JP 53084944 A	26-07-1978
		JP 56025215 B	11-06-1981
		JP 937136 C	26-12-1978
		JP 51125777 A	02-11-1976
		JP 53018590 B	15-06-1978
		NL 7510914 A , B,	23-03-1976
		US 4055506 A	25-10-1977
		US 4036774 A	19-07-1977
EP 0035183 A	09-09-1981	DE 3007232 A1	10-09-1981
		BR 8101174 A	01-09-1981
		CA 1157036 A1	15-11-1983
		EP 0035183 A2	09-09-1981
		JP 56133211 A	19-10-1981
US 4933321 A	12-06-1990	US 4924026 A	08-05-1990
		US 4933488 A	12-06-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.